

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2003-295426**

(43)Date of publication of application : **15.10.2003**

(51)Int.Cl.

G03F 7/004  
G03F 7/00  
G03F 7/027  
G03F 7/028  
G03F 7/033  
// B41N 1/14

(21)Application number : **2003-087818**

(71)Applicant : **AGFA GEVAERT NV**

(22)Date of filing : **27.03.2003**

(72)Inventor : **GRIES WILLI-KURT  
LIFKA THORSTEN**

(30)Priority

Priority number : **2002 02100316** Priority date : **28.03.2002** Priority country : **EP**

## **(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION SENSITIZED FOR WAVELENGTH RANGE FROM 300 TO 450 NM**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a high-speed composition which can be photopolymerized by absorption of light within the wavelength range from 300 to 450 nm and is capable of manufacturing an imaging material which can be exposed with a low-cost laser operated within the above wavelength range, such as a printing plate precursor or a photoresistive material.

**SOLUTION:** The composition comprises a binder, a polymerizable compound, a sensitizer and a photoinitiator, wherein the sensitizer is an optical whitener. High speed is attained and production of a planographic photopolymer plate using a low-cost blue or purple laser diode is enabled.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.03.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

IPC4-0343-
CCWD-XX
05.2.08
SEARCH REPORT

3/5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-295426

(P2003-295426A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 F	7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004 5 0 3 Z 2 H 0 2 5
	7/00	5 0 3	7/00 5 0 3 2 H 0 9 6
	7/027	5 1 3	7/027 5 1 3 2 H 1 1 4
	7/028		7/028
	7/033		7/033

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-87818(P2003-87818)	(71) 出願人	593194476 アグファ-ゲヴェルト, ナームローゼ・フ エンノートシャツプ ベルギー・ビー2640モルトセル・セプテス トラート27
(22) 出願日	平成15年3月27日 (2003. 3. 27)	(72) 発明者	ビリー・クルト・グリース ベルギー・ビー2640モルトセル・セプテス トラート27・アグファ-ゲヴェルト内
(31) 優先権主張番号	0 2 1 0 0 3 1 6 . 5	(74) 代理人	100060782 弁理士 小田島 平吉
(32) 優先日	平成14年3月28日 (2002. 3. 28)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (E P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 300～450NMの波長範囲に関して増感された光重合可能な組成物

(57) 【要約】

【課題】 300～450nmの間の波長範囲内の光の吸収で光重合可能であり且つその波長範囲内で操作される低価格レーザーにより露出可能な例えば印刷版前駆体または光抵抗材料の如き像形成材料を作製することが可能である高速組成物を提供すること。

【解決手段】 結合剤、重合可能な化合物、増感剤および光開始剤を含んでなる300～450nmの間の波長範囲内の光の吸収で光重合可能である組成物であって、増感剤が光学増白剤であることを特徴とする組成物が開示される。高い速度が得られ、低価格の青色または紫色レーザーダイオードを用いる平版光重合体版の製造を可能にする。

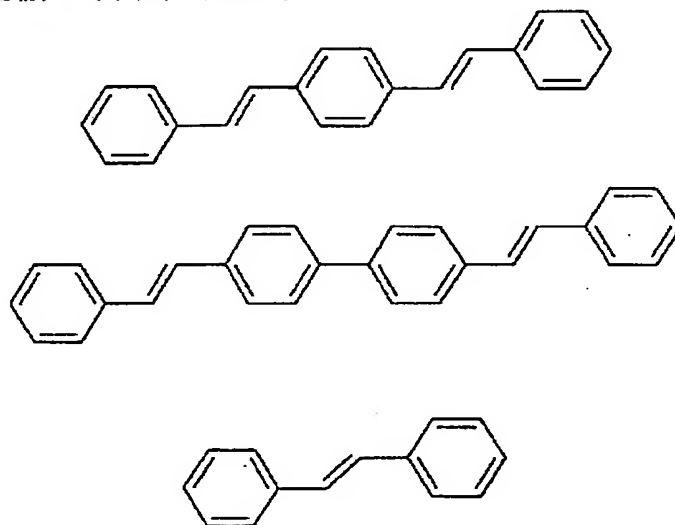
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結合剤、重合可能な化合物、増感剤および光開始剤を含んでなる300～450nmの間の波長範囲内の光の吸収により光重合可能である組成物を含んでなる感光性コーティングを含んでなる光重合体印刷版前駆体であって、増感剤が光学増白剤でありそして光開始剤が下記の種類：芳香族ケトン類、芳香族オニウム塩類、有機過酸化物、チオ化合物、ヘキサアリアルビスイ

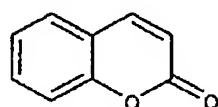
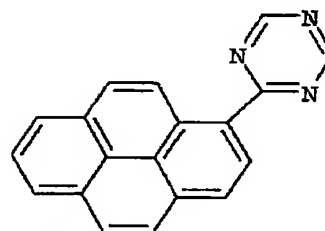
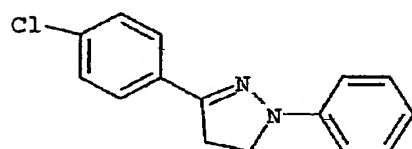
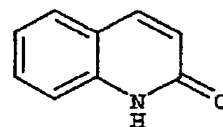
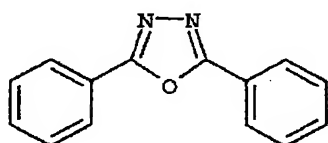
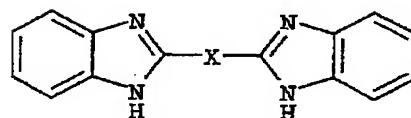
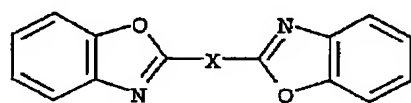
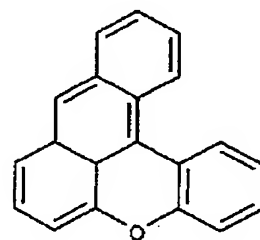
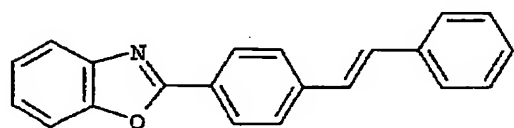
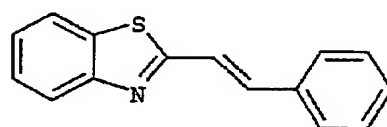
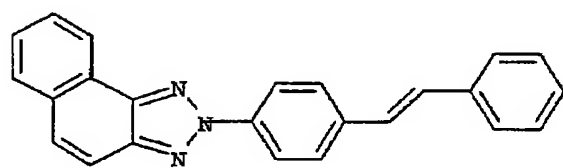
ミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、ボレート化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物、活性エステル化合物および炭素－ハロゲン結合を有する化合物から選択される化合物であることを特徴とする光重合体印刷版前駆体。

【請求項2】 光学増白剤が下記の式：

【化1】

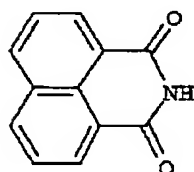


【化2】

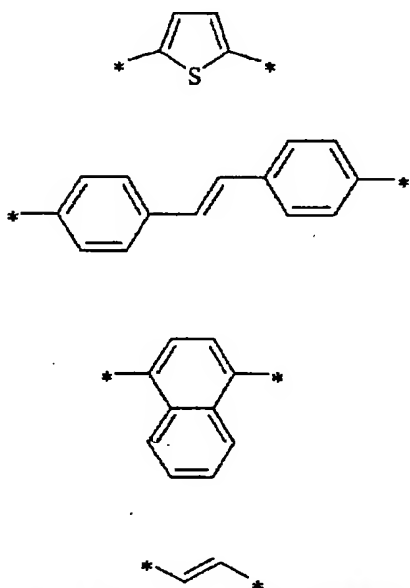


〔式中、Xは下記の基：

〔化4〕



〔化3〕



の1つであり、\*は上記の式における結合の位置を示し、そしてここで上記の式の各々における1個もしくはそれ以上の核は独立してアルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アシルオキシ、カルボキシル、ニトリル、アミノ、ヒドロキシル、アルキルスルホニルおよびアミノスルホニルから選択される1個もしくはそれ以上の基により置換されていてもよい]の1つに従う構造を有する請求項1に記載の光重合体印刷版前駆体。

【請求項3】 光開始剤がヘキサアリーールビスイミダゾールである請求項1又は2に記載の光重合体印刷版前駆体。

【請求項4】 結合剤が $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸または $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸の単量体単位を含有する重合体である請求項1～3のいずれかに記載の光重合体印刷版前駆体。

【請求項5】 重合可能な化合物が第三級アミノ基およびウレアまたはウレタン基を含有する請求項1～4のいずれかに記載の光重合体印刷版前駆体。

【請求項6】 多官能性(メタ)アクリレートまたはアルキル(メタ)アクリレートを架橋結合剤としてさらに含んでなる請求項1～5のいずれかに記載の光重合体印刷版前駆体。

【請求項7】 ラジカル連鎖移動剤をさらに含んでなる請求項1～6のいずれかに記載の光重合体印刷版前駆体。

【請求項8】 ラジカル連鎖移動剤が硫黄含有化合物である請求項7に記載の光重合体印刷版前駆体。

【請求項9】 光開始剤がヘキサアリーールビスイミダゾールであり、結合剤が $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸または $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸の単量体単位を含有する重合体であり、そして重合可能な化合物が第三級アミノ基およびウレアまたはウレタン基を含有する請求項2に記

載の光重合体印刷版前駆体。

【請求項10】 ラジカル連鎖移動剤および架橋結合剤としての多官能性(メタ)アクリレートまたはアルキル(メタ)アクリレートを架橋結合剤もさらに含んでなる請求項9に記載の光重合体印刷版前駆体。

【請求項11】 波長範囲が380～430nmの間である請求項1～10のいずれかに記載の光重合体印刷版前駆体。

【請求項12】 波長範囲が390～420nmの間である請求項1～10のいずれかに記載の光重合体印刷版前駆体。

【請求項13】 版の表面上で測定して100 $\mu$ J/cm<sup>2</sup>またはそれより低いエネルギー密度で露出される請求項1～12のいずれかに記載の光重合体印刷版前駆体。

【請求項14】 請求項1～10のいずれかで定義された光重合体印刷版前駆体を準備し、該平版印刷版前駆体を300～450nmの範囲内の発光波長を有するレーザーで露出しそして平版印刷版前駆体を水性アルカリ性現像剤中で処理する段階を含んでなる平版印刷版の製造方法。

【請求項15】 請求項11で定義された光重合体印刷版前駆体を準備し、該平版印刷版前駆体を380～430nmの範囲内の発光波長を有するレーザーで露出しそして平版印刷版前駆体を水性アルカリ性現像剤中で処理する段階を含んでなる平版印刷版の製造方法。

【請求項16】 請求項12で定義された光重合体印刷版前駆体を準備し、該平版印刷版前駆体を390～420nmの範囲内の発光波長を有するレーザーで露出しそして平版印刷版前駆体を水性アルカリ性現像剤中で処理する段階を含んでなる平版印刷版の製造方法。

【請求項17】 請求項13に記載の平版印刷版前駆体の露出が版の表面上で測定して100 $\mu$ J/cm<sup>2</sup>またはそれより低いエネルギー密度で行われる請求項14、15または16で定義された方法。

【請求項18】 光重合可能な組成物を300～450nmの波長範囲に増感させるための光学増白剤の使用。

【請求項19】 光重合可能な組成物を380～430nmの波長範囲に増感させるための光学増白剤の使用。

【請求項20】 光重合可能な組成物を390～420nmの波長範囲に増感させるための光学増白剤の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】本発明は、300～450nmの波長範囲に関して増感され且つ増感剤としての光学増白剤を含んでなる光重合可能な組成物を含んでなる印刷版前駆体に関する。本発明はまた、それを用いる印刷版の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】特許文献1、特許文献2および特許文献

20

30

40

50

3から、特定のホスフィンオキシド光開始剤と光学増白剤との組み合わせを含んでなる光重合可能な組成物が知られており、それらは好ましくは白色ラッカーまたは耐色性材料として使用することができる。特許文献4は、7つの層を含んでなり且つ少なくとも色層と称する層の中および光付着層と称する層の中に蛍光性光学増白材料も含んでなることができる少なくとも1種の特定の光開始剤を含んでなる複合層組み立て体を有する剥離可能な耐色性要素を開示している。特許文献1、特許文献2、特許文献3および特許文献4に開示されている組成物および材料の感度は低能力露出用には不充分であり、そしてそれらは普通は水銀蒸気放電灯、ハロゲン化金属灯またはキセノン灯のような高能力灯により光硬化される。

【0003】平版印刷では、いわゆる印刷マスター、例えば印刷版、は印刷機械の胴の上に設置される。マスターは平版像をその表面上に担持し、そしてインキを該像に適用しそして次にインキをマスターから典型的には紙である受容体材料上に転写することにより印刷されたコピーが得られる。従来のいわゆる「湿潤」平版印刷では、インキ並びに湿し水（湿し液とも称する）が親油性（または疎水性、すなわちインキ受容性、撥水性）領域並びに親水性（または疎油性、すなわち水受容性、インキ反撥性）領域よりなる平版像に適用される。いわゆる「ドリオグラフィー」印刷（“driographic” printing）では、平版像はインキ受容性およびインキ不粘着性（ink-abhesive）（インキ反撥性）領域よりなり、そしてドリオグラフィー印刷中にはインキだけがマスターに適用される。

【0004】印刷マスターは一般的にはいわゆるコンピューター・ツー・フィルム（computer-to-film）（CtF）法により得られ、ここでは例えば活字選択、スキヤニング、色分離、スクリーニング、トラッピング、レイアウトおよび組み付けの如き種々の印刷前段階がデジタル方式で行われそして各色選択がイメージセッターを用いて製版用フィルムに転写される。処理後に、フィルムを版前駆体と称する像形成材料の露出用マスクとして使用することができ、そして版処理後に、マスターとして使用できる印刷版が得られる。1995年頃から、いわゆる「コンピューター・ツー・プレート」（“computer-to-plate”）（CtP）法は多くの利点を得てきた。

「ダイレクト・ツー・プレート」（“direct-to-plate”）とも称するこの方法では、デジタル文書がいわゆるプレートセッターにより版前駆体に直接転写されるため、フィルムの作成が回避される。CtP用の版前駆体をしばしばデジタル版と称する。

【0005】デジタル版は概略3つの範疇：すなわち、（i）銀塩拡散転写機構に従い作用する銀版、（ii）露光時に硬化する光重合可能な組成物を含有する光重合体版、および（iii）像形成機構が熱によりまたは光-熱転換により引き起こされるような熱版、に分類できる。

熱版は主として830nmまたは1064nmで発光する赤外レーザーに関して増感される。典型的な光重合体版は可視光線に関して、主としてArレーザー（488nm）またはFD-YAGレーザー（532nm）による露出に関して、増感される。元来DVDによるデータ貯蔵用に開発された低価格の青色または紫色レーザーダイオードの大規模な入手可能性が、より短い波長で操作される版セッターの製造を可能にした。より具体的には、350～450nmで発光する半導体レーザーがInGaP材料を用いて実現された。

【0006】350～450nmの波長範囲に関して増感される光重合体版も先行技術で記載されている。光重合体版は一般的には、重合可能な単量体、結合剤、光開始剤および増感染料を含有する。特許文献5は、光開始剤としてのチタノセン化合物および350～450nmの波長範囲に関する増感剤としての特定の染料を含んでなる組成物を記載している。特許文献6は、1,3-ジヒドロ-1-オキソ-2H-インデン誘導体を増感染料として開示している。特許文献7および特許文献8もチタノセン光開始剤と組み合わせたある種の染料を開示している。300～1200nmの波長範囲用の広範囲の染料が特許文献9に開示されている。先行技術で開示された増感染料は市販の青色または紫色レーザーダイオードで短い露出時間を可能にするのに十分な速度（感度）を生じない。典型的な低価格の青色または紫色レーザーダイオードが低能力により特徴づけられる光出力を有する。先行技術では、それらの例はキセノン灯または高能力の、従ってより高価な、青色または紫色レーザーダイオードにより露出される。

【0007】

【特許文献1】 DE 199 07 957

【0008】

【特許文献2】 WO 97/35232

【0009】

【特許文献3】 EP 0 741 333

【0010】

【特許文献4】 EP 0 741 331

【0011】

【特許文献5】 EP-A 985683

【0012】

【特許文献6】 EP-A 1035435

【0013】

【特許文献7】 EP-A 1048982

【0014】

【特許文献8】 EP-A 1070990

【0015】

【特許文献9】 EP-A 1091247

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、300～450nmの間の波長範囲内の光の吸収で光重合可

能であり且つその波長範囲内で操作される低価格レーザーにより露出可能な、例えば印刷版前駆体または光抵抗材料の如き、像形成材料を作製することが可能である高速組成物を提供することである。

#### 【0017】

【課題を解決するための手段】この目的は請求項1で定義された組成物により実現される。本発明によると、300～450nmの波長範囲用の増感剤としての光学増白剤の使用が高速で光重合可能な組成物を得ることを可能にする。該組成物が適当な支持体上にコーティングされる場合には、300～450nmの波長範囲に対して感光性である本発明に従う印刷版前駆体を得られる。本発明の印刷版前駆体はフレキシグラフィまたは平版印刷版前駆体であり、後者が非常に好ましい。該印刷版前駆体が300～450nmの波長範囲内の発光を有するレーザーで露出されるような印刷版の製造方法も本発明の一面である。本発明に従う好ましい光重合体版前駆体は、版の表面で測定して100μJ/cm<sup>2</sup>またはそれより低いエネルギー密度で露出されうる。本発明に従う組成物、印刷版前駆体、印刷版の製造方法および使用の好ましい態様は従属請求項で定義されている。

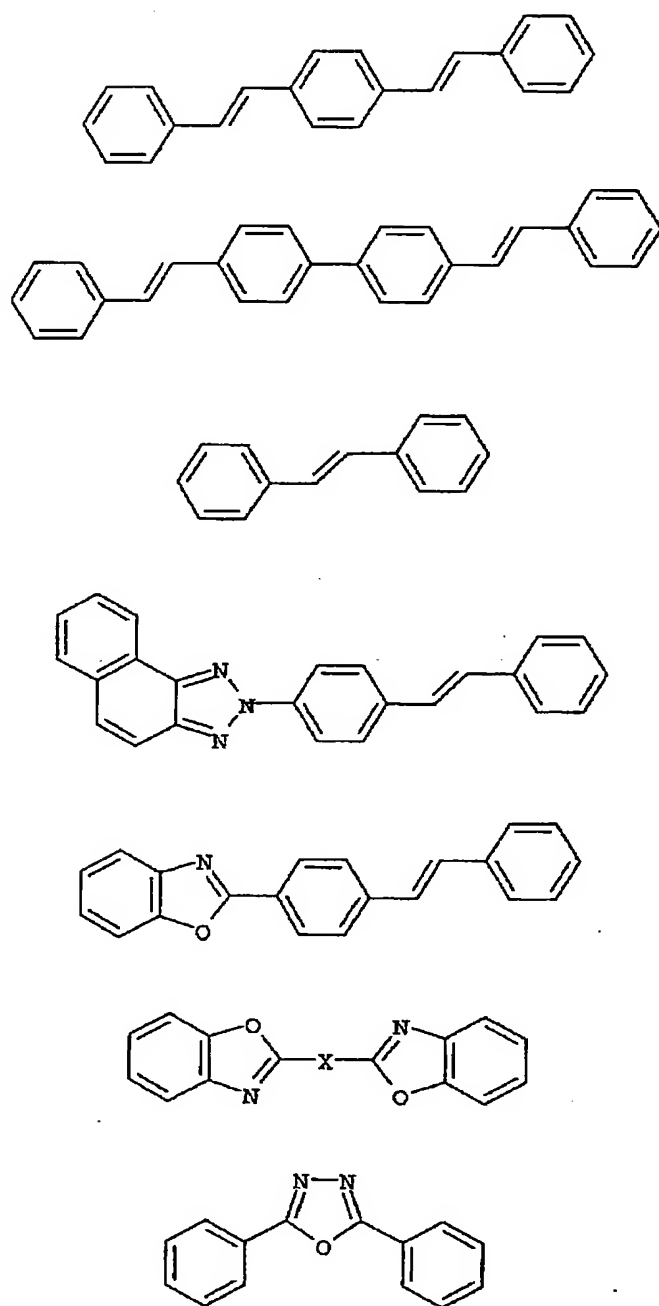
【0018】本発明に従う光重合可能な組成物は、増感剤としての光学増白剤、光開始剤、結合剤および重合可能な化合物を含有する。「蛍光性白化剤」(“fluorescent whitening agent”)としても知られる光学増白剤は、300～450nmの間の範囲内の波長を有する光を吸

収可能であり且つ400～500nmの間の範囲内の波長を有する蛍光としての吸収されたエネルギーを発光可能である無色ないし弱く着色された有機化合物である。光学増白剤の物理的原理およびおよび化学性の記述は、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, Electronic Release, Wiley-VCH 1998 に示されている。基本的には、適する光学増白剤は炭素環式または複素環式核を含んでなるπ-電子系を含有する。これらの化合物の適当な代表例は、例えば、スチルベン類、ジスチルベンゼン類、ジスチルビフェニル類、ジビニルスチルベン類、トリアジニルアミノスチルベン類、スチルベニルトリアゾール類、スチルベニルナフトトリアゾール類、ビストリアゾールスチルベン類、ベンゾキサゾール類、ビスフェニルベンゾキサゾール類、スチルベニルベンゾキサゾール類、ビスベンゾキサゾール類、フラン類、ベンゾフラン類、ビスベンゾイミダゾール類、ジフェニルピラゾリン類、ジフェニルオキサジアゾール類、クマリン類、ナフタルイミド類、キサントン類、カルボスチルル類、ピレン類および1,3,5-トリアジニル誘導体である。

【0019】より具体的には、下記の式の1つに従う構造を有する光学増白剤が本発明の組成物中での使用のための増感剤として適する：

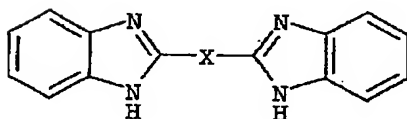
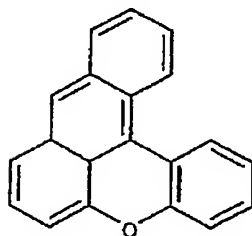
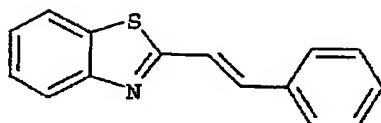
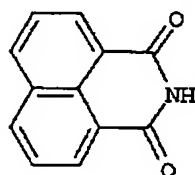
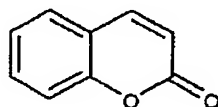
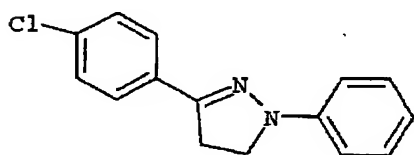
#### 【0020】

#### 【化5】



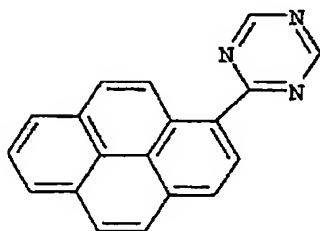
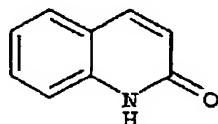
【0021】  
【化6】





【0022】

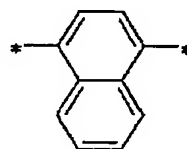
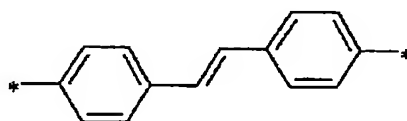
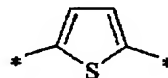
【化7】



【0023】〔式中、Xは下記の基の1つであり、\*は上記の式中の結合の位置を示し：

【0024】

【化8】



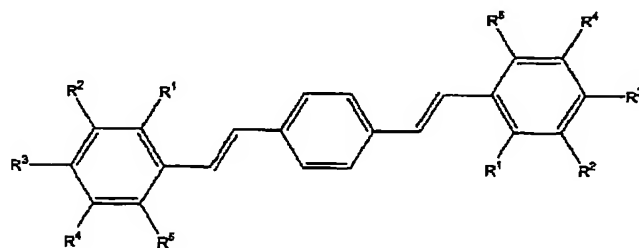
【0025】ここで上記式の各々における1個もしくはそれ以上の核は独立してアルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコシカルボニル、アシルオキシ、カルボキシル、ニトリル、アミノ、ヒドロキシル、アルキルスルホニルおよびアミノスルホニルよりなる群からの1個もしくはそれ以上の基により置換されていてもよい。

【0026】特に適する光学増白剤は、有機溶媒中に溶解しうる化合物である。光学増白剤は単一化合物としてまたは数種の物質の混合物として使用することができる。これらの化合物の合計量は、組成物中の非揮発性化合物の合計重量に関して、0.1～10重量%、好ましくは0.5～8重量%の範囲である。

【0027】非常に好ましい光学増白剤は以下のものを包含する：

【0028】

【化9】

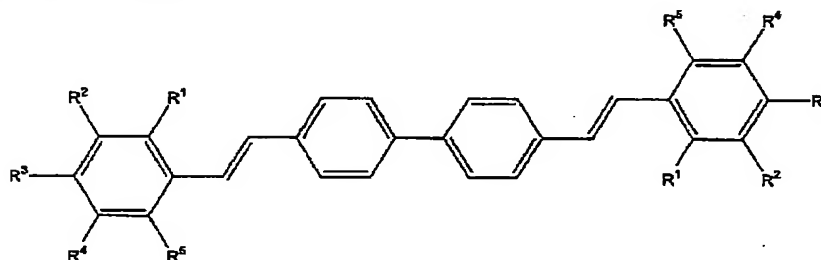


【0029】〔式中、

a)  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 - R^5 = \text{H}$ ; またはb)  $R^2 - R^4 = \text{OMe}$ ,  $R^1 = R^5 = \text{H}$ ; またはc)  $R^1 = \text{CN}$ ,  $R^2 - R^5 = \text{H}$ ; またはd)  $R^3 = \text{CN}$ ,  $R^1 = R^2 = R^4 = R^5 = \text{H}$ 

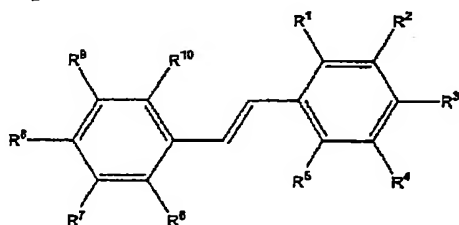
【0030】

10 【化10】

【0031】〔式中、 $R^1 - R^4 = \text{H}$ ,  $R^5 = \text{OMe}$ 〕

【0032】

【化11】

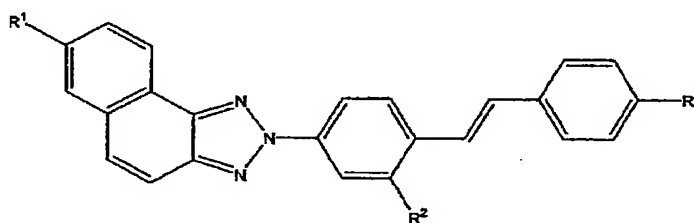


20 【0033】〔式中、

a)  $R^1 - R^{10} = \text{H}$ ; またはb)  $R^1, R^2, R^4 - R^{10} = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{OMe}$ ; またはc)  $R^1, R^2, R^4 - R^7, R^9, R^{10} = \text{H}$ ,  $R^3, R^8 = \text{OMe}$ 

【0034】

【化12】

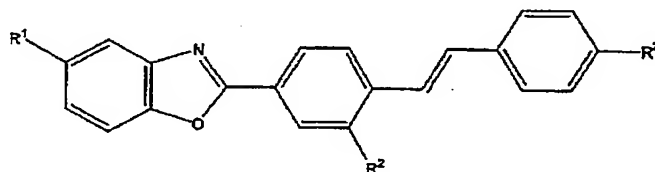


【0035】〔式中、

a)  $R^1 = R^3 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{SO}_3\text{Ph}$ ; またはb)  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{CN}$ ,  $R^3 = \text{Cl}$ 

【0036】

【化13】

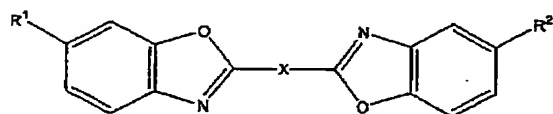


【0037】〔式中、

a)  $R^1 = t\text{Bu}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{Ph}$ ; またはb)  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{COOMe}$ ; またはc)  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = 2-(4\text{-メチル-オキサ-3,3-ジアゾール})$ 

【0038】

【化14】



【0039】〔式中、

a) X=4,4'-ースチルベンジイル, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H;

または

b) X=2,5-チオフェンジイル, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=t B

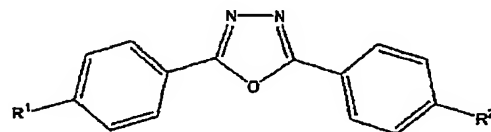
u; または

c) X=1,4-ナフタレンジイル, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H; または

d) X=1,1-エテンジイル, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=Me]

【0040】

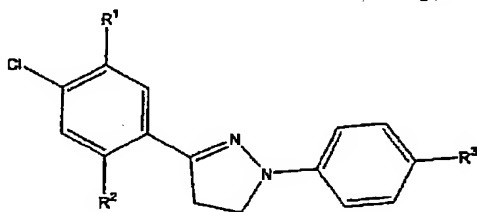
【化15】



【0041】〔式中、R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=NEt<sub>2</sub>〕

【0042】

【化16】



【0043】〔式中、

a) R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>=SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>; または

b) R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>=SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>; または

c) R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>=SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH(C

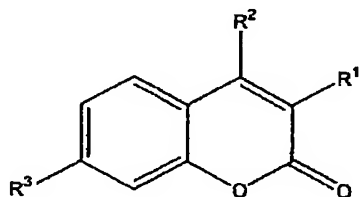
H<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>; または

d) R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>=SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; または

e) R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>=SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH]

【0044】

【化17】



【0045】〔式中、

a) R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=Me, R<sup>3</sup>=NEt<sub>2</sub>; または

b) R<sup>1</sup>=Ph, R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>=2-N-ナフトリア

ゾリル; または

c) R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=Me, R<sup>3</sup>=OH; または

d) R<sup>1</sup>=Ph, R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>=NH-(4,6-ジクロ

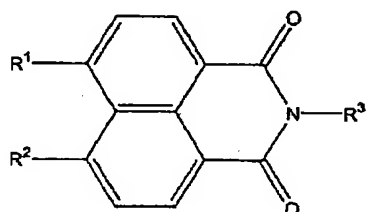
ロ)-(1,3,5)-トリアジン; または

e) R<sup>1</sup>=Ph, R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>=1-(3-メチルピラゾ

リニル)]

【0046】

【化18】



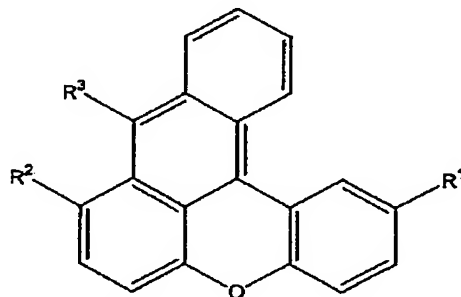
【0047】〔式中、

a) R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=OMe, R<sup>3</sup>=Me; または

b) R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=OEt, R<sup>3</sup>=Me]

【0048】

【化19】



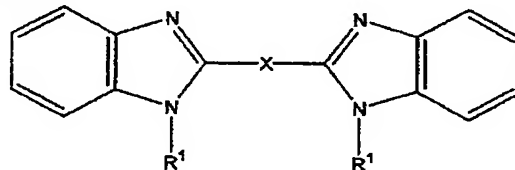
【0049】〔式中、

a) R<sup>1</sup>=Me, R<sup>2</sup>=Me, R<sup>3</sup>=H; または

b) R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=Me, R<sup>3</sup>=OCOMe]

【0050】

【化20】



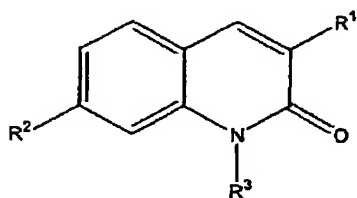
【0051】〔式中、

a) X=1,2-エテンジイル, R<sup>1</sup>=Me; または

b) X=4,4'-ースチルベンジイル, R<sup>1</sup>=Me]

【0052】

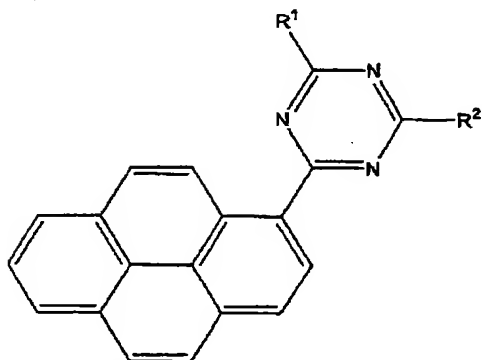
【化21】



【0053】〔式中、 $R^1 = Ph$ ,  $R^2 = NEt_2$ ,  $R^3 = Et$ 〕

【0054】

【化22】



【0055】〔式中、 $R^1 = R^2 = OMe$ 〕

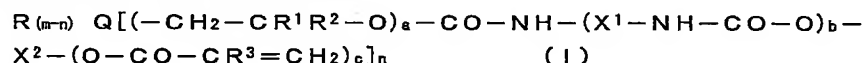
既知の光重合開始剤を本発明の組成物中で使用することができる。適する種類は、芳香族ケトン類、芳香族オニウム塩類、有機過酸化物、チオ化合物、ヘキサアールビスイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、ボレート化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物、活性エステル化合物および炭素-ハロゲン結合を有する化合物を包含する。そのような光開始剤の多くの具体例はEP-A 1091247に見ることができる。増感剤としての光学増白剤と光開始剤としてのヘキサアールビスイミダゾール（HABI、トリアールイミダゾールの二量体）との組み合わせにより最良の結果、特に最高の感度、が得られうる。HABI類の製造工程はDE 1470154に記載されておりそして光重合可能な組成物中でのそれらの使用はEP 24629、EP 107792、US 4410621、EP 215453およびDE 3211312に記載されている。好ましい誘導体は例えば、2,4,5,2',4',5'-ヘキサフェニルビスイミダゾール、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2,2'-ビス(2-ブロモフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2,2'-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラキス(3-メトキシフェニル)ビスイミダゾール、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラキス(3,4,5-トリメトキシフェニル)-ビスイミダゾール、2,

5,2',5'-テトラキス(2-クロロフェニル)-4,4'-ビス(3,4-ジメトキシフェニル)ビスイミダゾール、2,2'-ビス(2,6-ジクロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2,2'-ビス(2-ニトロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2,2'-ジ-*o*-トリル-4,5,4',5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2,2'-ビス(2-エトキシフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニルビスイミダゾールおよび2,2'-ビス(2,6-ジフルオロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニルビスイミダゾールである。HABI光開始剤の量は、光重合可能な組成物の非揮発性成分の合計重量に関して、典型的には0.01~30重量%、好ましくは0.5~20重量%の範囲である。

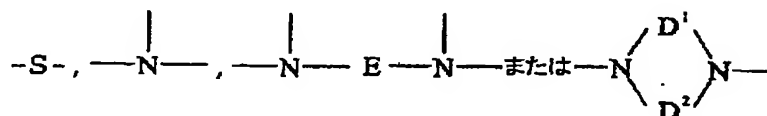
【0056】結合剤は広範囲の有機重合体から選択することができる。種々の結合剤の組成物を使用することもできる。有用な結合剤は例えば、塩素化されたポリアルキレン（特に塩素化されたポリエチレンおよびエチレンポリプロピレン）、ポリメタクリル酸アルキルエステル類またはアルケニルエステル類（特にポリメチル（メタ）アクリレート、ポリエチル（メタ）アクリレート、ポリブチル（メタ）アクリレート、ポリイソブチル（メタ）アクリレート、ポリヘキシル（メタ）アクリレート、ポリ（2-エチルヘキシル）（メタ）アクリレート、および（メタ）アクリル酸アルキルエステル類またはアルケニルエステル類と他の共重合可能な単量体（特に（メタ）アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレンおよび／またはブタジエン）とのポリアルキル（メタ）アクリレート共重合体、ポリ塩化ビニル（PVC）、塩化ビニル／（メタ）アクリロニトリル共重合体、ポリ塩化ビニリデン（PVC）、塩化ビニリデン／（メタ）アクリロニトリル共重合体、ポリ酢酸ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリ（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリロニトリル／スチレン共重合体、（メタ）アクリルアミド／アルキル（メタ）アクリレート共重合体、（メタ）アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン（ABS）三元共重合体、ポリスチレン、ポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）、ポリアミド類、ポリウレタン類、ポリエステル類、メチルセルロース、エチルセルロース、アセチルセルロース、ヒドロキシー（C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル）セルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルホルマルおよびポリビニルブチラールを包含する。水中に不溶性であるが他方では水性アルカリ性溶液中に可溶性であるかまたは少なくとも膨潤性である結合剤が特に好ましい。別の有効な結合剤は、普通の有機コーティング溶媒中に可溶性である重合体である。

【0057】カルボキシル基を含有する結合剤、特に $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸類または $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ジカル

ボン酸類（好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、マレイン酸またはイタコン酸）の単量体単位を含有する共重合体、が本発明の目的のために特に適する。用語「共重合体」は、本発明の概念では、少なくとも2種の単量体の単位を含有する共重合体、従って三元共重合体およびそれより高級の混合重合体も含む共重合体、であると理解すべきである。有用な共重合体の特別な例は、（メタ）アクリル酸の単位並びにアルキル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレートおよび／または（メタ）アクリロニトリルの単位を含有するもの、並びにクロトン酸の単位並びにアルキル（メタ）アクリレートおよび／または（メタ）アクリロニトリルの単位を含有する共重合体、並びにビニル酢酸／アルキル（メタ）アクリレート共重合体である。無水マレイン酸またはマレイン酸モノアルキルエステル類の単位を含有する共重合体も適する。これらの中のもの、例えば、無水マレイン酸およびステレン、不飽和エーテル類もしくはエステル類または不飽和脂肪族炭化水素類の単位を含有する共重合体並びにそのような共重合体から得られるエステル化生成物である。別の適する結合剤は、分子内無水ジカルボン酸を用いるヒドロキシル含有重合体の転化から得られる生成物である。別の有用な結合剤は、酸素原子を有する基が存在しており、それらの一部または全部が活性化されたイソシアナート類で転化されるような重合体である。これらの重合体の例は、脂肪族もしくは芳香族のスルホニルイソシアナート類またはホスフィン酸イソシアナート類を用いるヒドロキシル含有重合体の転化により得られる生成物である。充分な数の遊離OH基を担持する限り、脂肪族または芳香族ヒドロキシル基を有する重合体、例えばヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類、アリルアルコール、ヒドロキシステレンまたはビニルアルコールの単位を含有する共重合体、並びにエポキシ樹脂も適す



〔式中、Rは（C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>）アルキル基、（C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>）ヒドロキシアルキル基または（C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>）アリール基を表し、Qは



〔0062〕を表し、ここでEは炭素数2～12の2価の飽和炭化水素基、2個までの窒素、酸素および／または硫黄原子を環内に含有してもよい2価の5～7員の飽和同素または複素環式基、炭素数6～12の2価の芳香族単一もしくは二環式同素環式基、または2価の5～もしくは6員の芳香族複素環式基を表し、そしてD<sup>1</sup>およびD<sup>2</sup>は独立して炭素数1～5の飽和炭化水素基を表し、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は独立して水素原子、アルキルま

る。

〔0058〕結合剤として使用される有機重合体は、600～200000の間の、好ましくは1000～100000の間の典型的な平均分子量M<sub>w</sub>を有する。10～250の間の、好ましくは20～200の間の酸価、または50～750の間の、好ましくは100～500の間の水酸基価を有する重合体も好ましい。1種もしくは複数の結合剤の量は、組成物の非揮発性成分の合計重量に関して、一般的には10～90重量%、好ましくは20～80重量%の範囲である。

〔0059〕重合可能な化合物は広範囲の光酸化可能な化合物から選択することができる。適する化合物は第一級、第二級および特に第三級アミノ基を含有する。第三級アミノ基とは別に少なくとも1個の追加のウレアおよび／またはウレタン基を含有するラジカル重合可能な化合物が特に好ましい。用語「ウレア基」は、本発明の概念では、窒素原子上の原子価が水素原子および炭化水素基により飽和されている（ただし条件として、2個の窒素原子のいずれかの1より多くない原子価は1個の水素原子により飽和されている）式>N-CO-N<の基であると理解すべきである。しかしながら、1個の窒素原子上の1つの原子価がカルバモイル（-CO-NH-）基に結合してビウレット構造を製造することも可能である。

〔0060〕複素環式環の構成成分であってもよい光酸化可能なアミノ、ウレアまたはチオ基を含有する化合物も適する。光酸化可能なエノール基を含有する化合物を使用することもできる。光酸化可能な基の具体例は、トリエタノールアミノ、トリフェニルアミノ、チオウレア、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、アセチルアセトニル、N-フェニルグリシンおよびアスコルビン酸基である。特に適する化合物は、下記の式（1）：

〔0061〕

〔化23〕

またはアルコキシアルキル基を表し、R<sup>3</sup>は水素原子、メチルまたはエチル基を表し、X<sup>1</sup>は炭素数1～12の直鎖状もしくは分枝鎖状の飽和炭化水素基を表し、X<sup>2</sup>は5個までのメチレン基が酸素原子により置換されていてもよい（c+1）一価の炭化水素基を表し、aは0～4の整数であり、bは0または1であり、cは1～3の整数であり、mは2～4の整数であり、nは1～mの整数である〕に相当する光酸化可能な基を含有する単量体で

ある。

【0063】この性質の化合物およびそれらの製造方法はEP 287 818に記載されている。一般式(1)の化合物が数個の基Rまたは角括弧の間に示された構造に従う数個の基を含有する場合には、すなわち $(n-m) > 1$ および $n > 1$ の場合には、これらの基は互いに同一もしくは相異なりうる。 $n=m$ である式(1)に従う化合物が特に好ましい。この場合、全ての基が重合可能な基を含有する。好ましくは、指数 $a=1$ であり、数個の基が存在する場合には1個より多い基の中で $a$ は0

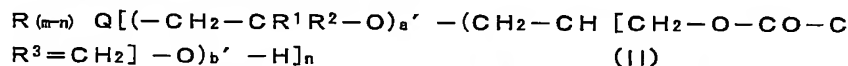
Rがアルキルまたはヒドロキシアルキル基である場合には、Rは一般的には2~6個の、特に2~4個の、炭素原子を含有する。アリール基Rは一般的には単核性または二核性、好ましくは単核性であり、そして $(C_1-C_5)$ アルキルまたは $(C_1-C_5)$ アルコキシ基で置換されていてもよい。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>がアルキルまたはアルコキシ基である場合には、それらは好ましくは1~5個の炭素原子を含有する。R<sup>3</sup>は好ましくは水素原子またはメチル基である。X<sup>1</sup>は好ましくは、炭素数が好ましくは4~10の飽和直鎖状もしくは分枝鎖状の脂肪族および/または脂環式基である。好ましい態様では、X<sup>2</sup>は2~15個の炭素原子を含有しそして特にこの量の炭素原子を含有する直鎖状もしくは分枝鎖状の脂肪族および/または脂環式基である。これらの基の中の5個までのメチレン基が酸素原子により置換されていてもよく、X<sup>2</sup>の場合には純粋な炭素連鎖から構成されており、この基は一般的には2~12個の炭素原子、好ましくは2~6個の炭素原子を有する。X<sup>2</sup>は炭素数5~10の脂環式基、特にシクロヘキサンジイル基、でもありうる。D<sup>1</sup>、D<sup>2</sup>および2個の窒素原子により形成される飽和複素環式環は、一般的には5~10個の環員、特に6個の環員を有する。後者の場合には、複素環式環は従って好ましくはピペラジンおよびそこから誘導される基であるピペラジン-1,4-ジイル基である。好ましい態様では、基Eは通常は約2~6個の炭素原子を含有するアルカンジイル基である。好ましくは、2価の5~7員芳香族複素環式基Eは、シクロヘキサンジイル基、特にシクロヘキサン-1,4-ジイル基である。2価の同素環式芳香族基Eは好ましくはオルト-、メタ-またはパラ-フェニレン基である。2価の5-もしくは

は6-員の芳香族複素環式基Eは、最終的には、複素環式環内に好ましくは窒素および/または硫黄原子を含有する。 $c$ は好ましくは1であり、すなわち角括弧内の各基は一般的には1個だけの重合可能な基、特に1個だけの(メタ)アクリロイルオキシ基、を含有する。

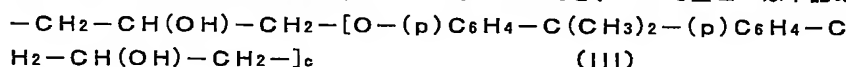
【0064】 $b=1$ であり、従って角括弧内に示された基の各々に2個のウレタン基を含有する、式1の化合物は既知の方法で等モル量のジイソシアナート類を用いて遊離ヒドロキシル基を含有するアクリルエステル類またはアルカクリルエステル類の転化により製造することができる。過剰のイソシアナート基が次に、例えば、トリス(ヒドロキシアルキル)アミン類、N,N'-ビス(ヒドロキシアルキル)ピペラジン類またはN,N,N',N'-テトラキス(ヒドロキシアルキル)アルキレンジアミン類と反応し、これらの各々で個別のヒドロキシアルキル基はアルキルまたはアリール基Rにより置換されていてもよい。 $a=0$ である場合には、結果はウレア基である。ヒドロキシアルキルアミン出発物質の例は、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリス(2-ヒドロキシプロピル)アミン、トリス(2-ヒドロキシブチル)アミンおよびアルキル-ビス-ヒドロキシアルキルアミン類である。適するジイソシアナート類の例は、ヘキサメチレンジイソシアナート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアナート(=1,4-ジイソシアナトシクロヘキサン)および1,1,3-トリメチル-3-イソシアナトメチル-5-イソシアナトシクロヘキサンである。使用されるヒドロキシ含有エステル類は好ましくはヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートおよびヒドロキシイソプロピル(メタ)アクリレートである。

【0065】上記のヒドロキシアルキルアミノ化合物をイソシアナート含有アクリルまたはアルカクリルエステル類を用いて転化させることにより、 $b=0$ である式(1)の重合可能な化合物が製造される。好ましいイソシアナート含有エステルはイソシアナート-エチル(メタ)アクリレートである。

【0066】本発明の目的に適する光酸化可能な基を含んでなる別の重合可能な化合物は、下記の式(II)：



【式中、 $a'$  および  $b'$  は独立して1~4の整数を表し、そしてQ、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、 $n$ および $m$ は上記と同



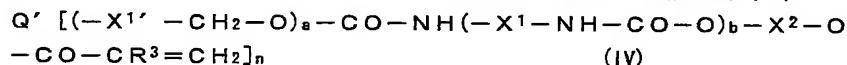
に相当し、ここで $c$ は式(1)中と同じ意味を有し、そして $(p)C_6H_4$ はパラ-フェニレンを表す]に従う化合物である。

【0067】式(II)の化合物は、ヒドロキシアルキル

じ意味を有し、そしてQは式 $>N-E'-N<$ の基であることができ、ここで基E'は下記の式(III)：

アクリレート類またはアルカクリレート類およびジイソシアナート類の転化生成物が対応するアクリルおよびアルカクリルグリシドエステル類により置換されること以外は、式(1)のものと同様にして製造される。式(II)

1) の化合物およびそれらの製造方法はEP 316706に開示されている。

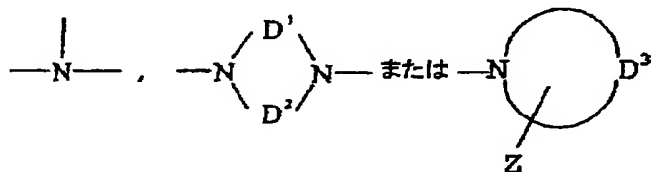


【式中、Q' は  
【0069】

【0068】光酸化可能な基を含有する別の有用な重合可能な化合物は、下記の式(IV)：

(IV)

【化24】

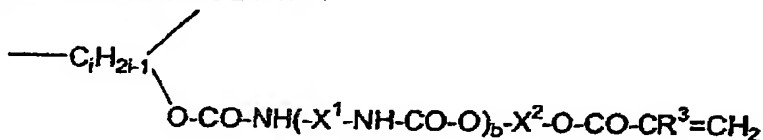


【0070】を表し、ここでD<sup>1</sup>およびD<sup>2</sup>は独立して炭素数1～5の飽和炭化水素基を表しそしてD<sup>3</sup>は炭素数4～8の飽和炭化水素基を表し、それらは窒素原子と一緒になって5～もしくは6員の複素環式環を形成し、

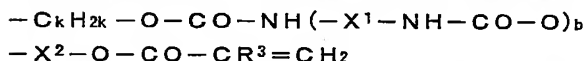
X<sup>1'</sup> は-C<sub>i</sub>H<sub>2i</sub>-または

【0071】

【化25】



【0072】を表し、Zは水素原子または下記の式：



の基を表し、i、kは独立して1～12の整数を表し、n' は1～3の整数を表し、aは0または1であり、Qに結合された基の少なくとも1個の中ではaは0であり、X<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、aおよびbは上記の式(1)に示されたものと同じ意味を有し、X<sup>2</sup>は5個のまでのメチレン基が酸素原子により置換されていてもよい2価の炭化水素基を表す]のアクリルおよびアルカクリルエステル類である。式(IV)において、指数aは好ましくは0または1でありそしてiは好ましくは2～10の間の数を表す。好ましい基Qは、ピペラジン-1,4-ジイル(D<sup>1</sup>=D<sup>2</sup>=CH<sub>2</sub>-CR<sub>2</sub>)、ピペラジン-1-イル(D<sup>3</sup>=(CR<sub>2</sub>)<sub>5</sub>、Z=H)および2-(2-ヒドロキシエチル)-ピペラジン-1-イル(D<sup>3</sup>=(CR<sub>2</sub>)<sub>5</sub>、Z=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)である。

【0073】式(IV)の化合物の中では、ウレア基とは別に少なくとも1個のウレタン基を含有するものが好ましい。ここでも、用語「ウレア基」は上記の式>N-CO-N<の基であると理解すべきである。式(IV)の化合物およびそれらの製造方法はEP 355 387に開示されている。

【0074】ヒドロキシ基が部分的にまたは完全に(メタ)アクリル酸でエステル化されたモノーまたはジイソシアナートと多官能性アルコール類との反応生成物も適する重合可能な化合物である。好ましい化合物は、ヒド

ロキシアルキル(メタ)アクリレート類とジイソシアナート類との反応により合成される物質である。そのような化合物は基本的に既知でありそして例えばDE 2 822 190またはDE 20 640 79に記載されている。

【0075】光酸化可能な基を含んでなる重合可能な化合物の量は、組成物の非揮発性化合物の合計重量に関して、一般的には5～75重量%、好ましくは10～65重量%の範囲である。

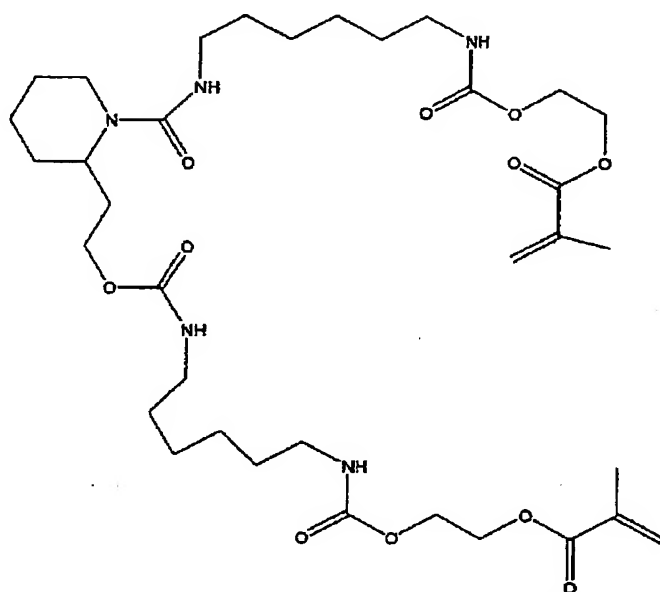
【0076】さらに、組成物は多官能性(メタ)アクリレートまたはアルキル(メタ)アクリレート化合物を架橋結合剤として含有することができる。これらの物質は、2個より多い、好ましくは3～6個の間の、(メタ)アクリレートおよび/またはアルク(メタ)アクリレート基を含有する化合物である。これらは特に、飽和脂肪族もしくは脂環式の3価または多価アルコール類、例えばトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリールまたはジペンタエリトリール、の(メタ)アクリレート類を包含する。

【0077】重合可能な化合物の合計重量は、本発明の組成物の非揮発性化合物の合計重量に関して、一般的には約10～90重量%、好ましくは約20～80重量%の範囲である。

【0078】下記の実例も適する重合可能な化合物である：

【0079】

【化26】



【0080】高い感度を得るためには、EP 107 792に記載されているようなラジカル連鎖移動剤を本発明の組成物に加えることが有利である。好ましい連鎖移動剤は、硫黄化合物、特に例えば2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾキサゾールまたは2-メルカプトベンズイミダゾールのようなチオール類である。連鎖移動剤の量は、光重合可能な組成物の非揮発性成分の合計重量に関して、一般的には0.01~10重量%、好ましくは0.1~2重量%の範囲である。

【0081】場合により、顔料、例えば予備分散させたフタロシアニンを用いて製造される層を染色するために加えることができる。それらの量は一般的には約1~15重量%、好ましくは約2~7重量%の範囲である。特に適する予備分散されたフタロシアニン顔料はDE 199 15 717およびDE 199 33 139に開示されている。金属を含まないフタロシアニン顔料が好ましい。

【0082】本発明に従う組成物を具体的な要望に調整するために、熱重合を防止するための熱抑制剤または安定剤を加えることができる。さらに、追加の水素供与体、染料、着色されたまたは無色の顔料、発色剤、指示薬および可塑剤が存在することもできる。これらの添加剤は便宜上、それらが像通りに適用される放射線の化学線範囲をできる限り少なく吸収するように選択される。

#### 【0083】

##### 【実施例】実施例1

下記の組成物が製造された（pw=重量部、重量%=重量百分率）：4.65 pwの、2-ブタノン中に33.1重量%のメタクリレート/メタクリル酸共重合体（4：1のメチルメタクリレート：メタクリル酸の重量比、酸価：110 mgのKOH/g）を含有する溶液（25℃における粘度105 mm<sup>2</sup>/s）。3.83 pwの、86.8重量%の1モルの2,2,4-トリメチルヘキサ

メチレンジイソシアナートおよび2モルのヒドロキシエチルメタクリレートの反応生成物を含有する溶液（25℃における粘度3.30 mm<sup>2</sup>/s）。0.36 pwの、トリエチレングリコールジメタクリレート。4.49 pwの、BASF AGの商標であるヘリオゲン・ブルー（Heliogene blue）D 7490<sup>R</sup>分散液（9.9重量%、25℃における粘度7.0 mm<sup>2</sup>/s）。0.25 pwの、光学増白剤としてのチバ・スペシャルティ・ケミカルズ（Ciba Specialty Chemicals）の登録商標であるウビテックス（Uvitex）OB<sup>R</sup>、0.95 pwの、2,2'-ビス（2-クロロフェニル）-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2-ビスイミダゾール。0.02 pwの、2-メルカプトベンゾキサゾール。0.70 pwの、エダプラン（Edaplan）LA 411<sup>R</sup>（ドワノール（Dowanol）PM<sup>R</sup>、ダウ・ケミカル・カンパニー（Dow Chemical Company）の登録商標）。32.2 pwの、2-ブタノン。52.5 pwの、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ドワノールPM<sup>R</sup>、ダウ・ケミカル・カンパニーの登録商標）。

【0084】上記の組成物を、表面がポリビニルホスフィン酸の水溶液を用いる処理により親水性にされそして100℃において2分間にわたり乾燥された（循環炉）電気化学的に粗面化されそして陽極酸化されたアルミニウムシート上、にコーティングした（酸化物重量3 g/m<sup>2</sup>）。生じた層の厚さは1.18 g/m<sup>2</sup>である。

【0085】光層の上部に、4.9重量%の下記の組成物を含有する水溶液をコーティングしそして100℃で乾燥した：1.0 pwの、部分的に加水分解されたポリビニルアルコール（加水分解度87.7%、20℃における4重量%溶液中の粘度8 mPa·s）、1.0 pwの、完全に加水分解されたポリビニルアルコール（加水分解度98.4%、20℃における4重量%溶液中の粘度4 mPa·s）、0.5 pwの、ポリビニルピロリドン



( $k$ -値30)。上部コートは $1.6 \text{ g/m}^2$ の乾燥厚さを有していた。

【0086】生じた印刷版の $400 \times 340 \text{ mm}$ 試料を、 $397 \text{ nm}$ で発光する $5 \text{ mW}$ レーザーダイオード(PVLS500<sup>R</sup>/TUI・オブテックス(TUI Optics)、ミュンヘン)を装備しそして $20 \mu\text{m}$ のスポットサイズを有する実験用外部ドラムイメージセッター( $412 \text{ mm}$ のドラム円周)上で像形成した。版を、13段階露出楔(1楔当たり $0.15$ の濃度増加)を含有する標準的オフセット試験マスク(UGRAから入手可能なフィルム要素)により覆われた。試験要素の表面で測定された透過されない入射レーザー光線の能力は $65.4 \mu\text{W}$ であった。版をレーザーヘッドの $20 \mu\text{m}$ 給送でドラムの軸方向で露出した(すなわち、円周線は $20 \mu\text{m}$ の相互軸距離に書かれる)。ドラム回転速度は試験要素の表面で種々のエネルギー密度値の範囲(それぞれ $100$ 、 $80$ 、 $60$ 、 $40$ および $20 \mu\text{J/cm}^2$ に相当する $480$ 、 $600$ 、 $800$ 、 $1200$ および $2400 \text{ rpm}$ )を得るように変動させた。

【0087】像形成後に、版を1分間にわたり $100^\circ\text{C}$  20

に加熱しそして水をベースとするアルカリ性現像剤(アグファ(Agfa)EN231C)中で $28^\circ\text{C}$ において処理した(アグファVSB85プロセッサ、 $1 \text{ m/分}$ )。処理した版のコーティングの密度を次に楔の各段階で測定した。材料の感度を3つの楔段階の完全な硬化に必要な最少エネルギー密度として表示する(処理した材料の密度がフィルターなしで露出された版の密度の少なくとも $97\%$ である場合にはコーティングは完全に硬化されたとみなされる)。そのため、該最少エネルギー密度のより高い数はより低い感度を表す。この実施例1に関しては、該最少エネルギー密度の得られた値は $45 \mu\text{J/cm}^2$ であった。版は非常に良好な解像を示しそして長い運転期間が可能であった。

#### 実施例2-6

実施例1に記載されたのと同じ工程を行ったが、但し条件として以下の表1に示された成分を感光層のコーティング溶液の製造用に使用した。成分C-Gは本発明に従う種々の光学増白剤である。

【0088】

【表1】

表1 コーティング溶液の組成(重量当たりの部数として表示された量)、層厚さおよび生じた印刷版の感度

成分	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
A	5.980	5.980	8.620	8.620	8.620
B	5.460	5.460	5.440	5.440	5.440
C	0.320	-	-	-	-
D	-	0.320	-	-	-
E	-	-	0.320	-	-
F	-	-	-	0.320	-
G	-	-	-	-	0.320
H	7.450	7.450	7.200	7.200	7.200
I	1.220	1.220	0.320	0.320	0.320
J	0.027	0.027	-	-	-
K	-	-	0.027	0.027	0.027
L	0.900	0.900	0.900	0.900	0.900
M	49.58	49.58	47.84	47.84	47.84
N	79.06	79.06	79.33	79.33	79.33
コーティング重量 ( $\text{g/m}^2$ )	1.17	1.16	1.20	1.20	1.20
エネルギー密度(*) ( $\mu\text{J/cm}^2$ )	40	80	40	60	100

(\*) 実施例1に関して説明されたように感度に逆比例

【0089】A: 2-ブタノン中に $33.1$ 重量%のメタクリレート/メタクリル酸共重合体( $4:1$ のメチルメタクリレート:メタクリル酸の重量比、酸価: $110 \text{ mg KOH/g}$ )を含有する溶液( $25^\circ\text{C}$ における粘度 $105 \text{ mm}^2/\text{s}$ )。

B:  $86.8$ 重量%の1モルの2,2,4-トリメチル

ヘキサメチレンジイソシアナートおよび2モルのヒドロキシエチルメタクリレートの反応生成物を含有する溶液( $25^\circ\text{C}$ における粘度 $3.30 \text{ mm}^2/\text{s}$ )。

C: ホスタルックス(Hostalux)2902<sup>R</sup>、クラリアント(Clariant)の商品名。

D: ホスタルックスNSM<sup>R</sup>、クラリアントの商品名。

E: 1,4-ジステリル-3,4,5-トリメトキシベンゼン。

F: 2,5-ビス(4'-ージエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール。

G: スカイ・ブルー(Sky Blue) D-286<sup>R</sup>、ダイ・ブライト(Dye Brite)の商品名。

H: ヘリオゲン・ブルー D7490<sup>R</sup> 分散液(9.9重量%、25℃における粘度7.0mm<sup>2</sup>/s)、BASF AGの商品名。

I: 2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4', 5,5'-テトラフェニル-1,2-ビスイミダゾール。

J: 2-メルカプトベンゾチアゾール。

K: 2-メルカプトベンゾキサゾール。

L: エダブラン LA411<sup>R</sup> (ダウノールPM<sup>R</sup>中1%、

ダウ・ケミカル・カンパニーの登録商標)。

M: 2-ブタノン。

N: プロピレングリコールモノメチルエーテル(ダウノールPM<sup>R</sup>、ダウ・ケミカル・カンパニーの登録商標)。

#### 実施例7-8および比較例1-3

実施例1に記載されたのと同じ工程を行ったが、但し条件として以下の表2に示された成分を感光層のコーティング溶液の製造用に使用した。成分BおよびCは本発明に従う種々の光学増白剤である。成分D-Fは比較用増感剤である。

【0090】

【表2】

表2: コーティング溶液の組成(重量当たりの部数として表示された量)、層厚および生じた印刷版の感度

成分	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3
A	7.460	7.460	7.460	7.460	8.110
B	4.630	-	-	-	-
C	-	13.52	-	-	-
D	-	-	4.020	-	-
E	-	-	-	4.020	-
F	-	-	-	-	4.020
G	0.280	0.281	0.280	0.280	0.280
H	6.180	6.190	6.180	6.180	6.180
I	0.238	0.274	0.270	0.270	0.270
J	0.021	0.020	0.020	0.020	0.020
K	0.770	0.770	0.770	0.770	0.770
L	25.67	16.77	26.28	26.28	26.28
M	44.73	44.73	44.73	44.73	44.73
コーティング重量 (g/m <sup>2</sup> )	1.63	1.61	1.49	1.48	1.47
エネルギー密度(*) (μJ/cm <sup>2</sup> )	80	100	(1)	(1)	(1)

(\*) 実施例1に関して説明されたように感度に逆比例

(1) 100 μJ/cm<sup>2</sup>において観察可能な硬化なし

【0091】 A: 2-ブタノン中に33.1重量%のメタクリレート/メタクリル酸共重合体(4:1のメチルメタクリレート:メタクリル酸の重量比、酸価:110mgのKOH/g)を含有する溶液(25℃における粘度1.05mm<sup>2</sup>/s)。

B: 86.8重量%の1モルの2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートおよび2モルのヒドロキシエチルメタクリレートからの反応生成物を含有する溶液(25℃における粘度3.30mm<sup>2</sup>/s)。

C: 29.7重量%の1モルのヘキサメチレンジイソシアナート、1モルの2-ヒドロキシエチルメタクリレートおよび0.5モルの2-(2-ヒドロキシエチル)-

ピペリジンからの反応生成物を含有する2-ブタノン中溶液(25℃における粘度1.7mm<sup>2</sup>/s)。

D: トリメチロールプロパントリメタクリレート。

E: エトキシ化されたビスフェノールA-ジメタクリレート(ビスマー(Bisomer) E4-BADMA<sup>R</sup>、インスベック・UK(Inspection UK)の登録商標)。

F: ジペンタエリトリールペンタアクリレート(サルトマー(Sartomer) SR399<sup>R</sup>、クレイ・バレー(Cray Valley)の登録商標)。

G: 7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン。

H: ヘリオゲン・ブルー D7490<sup>R</sup> 分散液(9.9重量%、25℃における粘度7.0mm<sup>2</sup>/s)、BASF

A Gの登録名。

I : 2, 2' -ビス(2-クロロフェニル)-4, 4',  
5, 5' -テトラフェニル-1, 2-ビスイミダゾール。

J : 2-メルカプトベンゾキサゾール。

K : エダブランLA411<sup>R</sup> (ダウノールPM<sup>R</sup>中1%、

ダウ・ケミカル・カンパニーの登録商標)。

L : 2-ブタノン。

M : プロピレングリコールモノメチルエーテル (ダウ  
ノールPM<sup>R</sup>、ダウ・ケミカル・カンパニーの登録商  
標)。

# フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

タームコード (参考)

// B 4 1 N 1/14

B 4 1 N 1/14

(72) 発明者 トルステン・リフカ

ベルギー・ビー2640モルトセル・セプテス

トラート27・アグフアーゲヴェルト内

F ターム (参考) 2H025 AB03 AC01 AC08 AD01 BC42

BC66 CA20 CA28 CA32 CB10

CB13 CB14 CB43 CC20 FA03

FA17

2H096 AA07 BA05 BA20 EA02 EA04

GA08

2H114 AA04 AA23 DA28 DA30 EA02

EA08 FA18 GA04